

Вивчено основні закономірності процесу сумісного окиснення парафінистого гудрону і нафтополімерних смол. Вивчено процес компаундування окисненого бітуму з полімерними модифікаторами – нафтополімерними смолами, поліетиленом, а також Elvaloy 4170 та Vitonol NS 198. Показано, що використання полімерних модифікаторів дає змогу покращити властивості бітумів, одержаних з парафінистих залишків

Ключові слова: модифікування, гудрон, окиснений бітум, нафтополімерна смола, поліетилен

Изучены основные закономерности процесса совместного окисления парафинистого гудрона и нефтеполимерных смол. Изучен процесс компаундирования окисленного битума и полимерных модификаторов – нефтеполимерных смол, полиэтилена, а также Elvaloy 4170 и Vitonol NS 198. Показано, что использование полимерных модификаторов дает возможность улучшить свойства битумов, полученных из парафинистых остатков

Ключевые слова: модификация, гудрон, окисленный битум, нефтеполимерная смола, полиэтилен

УДК 665.637.8

ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ, ОДЕРЖАНИХ З ПАРАФІНИСТИХ ЗАЛИШКІВ

О. Б. Гринишин

Доктор технічних наук, доцент*

E-mail: hrenik@yandex.ru

І. В. Фридер

Аспірант*

*Кафедра хімічної технології переробки нафти і газу
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Відомо, що бітуми можна одержувати лише з сировини певного групового складу [1-3]. Причому з гудронів нафт нафтенно-ароматичної основи можна одержати бітуми різних марок, тоді як з гудронів високопарафінистих нафт можна одержати тільки деякі марки будівельних бітумів [4]. Детальні дослідження парафінів, що входять до складу сировини для виробництва бітумів показали, що вони є небажаними компонентами сировини, а високопарафінисті нафти взагалі непридатні для виробництва бітумів [5]. Однак переважна частина нафт, які добуваються на території України, це саме парафінисті нафти. Тому проблема виробництва бітумів з парафінистих залишків є актуальною і потребує вирішення.

2. Аналіз досліджень і публікацій

Для одержання бітумів з залишків переробки парафінистих нафт необхідно певним чином змінити склад сировини. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є метод модифікації парафінів, в результаті якого парафіни залишків високопарафінистих нафт (>450°C) частково підлягають деструкції та відганяються, а частково ізомеризуються, перетворюючись в більш реакційноздатні сполуки в присутності персульфату калію, оцтовокислого марганцю або озону [6]. Ще один метод зменшення вмісту парафінів у сировині для виробництва бітумів – обважчення сировини (гудрону) за рахунок збільшення відбору

дистилятних фракцій. При цьому, чим нижчий вміст в сировині парафіно-нафтових вуглеводнів, тим вище значення дуктильності отриманого бітуму. Водночас обважчення гудрону сприяє підвищенню температури крихкості бітуму [7]. Крім методів, описаних вище, часто проводять модифікування бітумів різноманітними речовинами з метою покращення окремих показників їхньої якості. Як модифікатори використовують різноманітні полімери, гуму, каучуки, сірку та інші продукти [8-10]. Однак, переважна більшість наукових праць присвячені одержанню і модифікуванню бітумів з малопарафінистої сировини, а бітуми з парафінистих залишків в цьому аспекті вивчені недостатньо.

Метою даної роботи було вивчення процесу модифікування парафінистого гудрону різними типами полімерів методами сумісного окиснення або компаундування.

3. Експериментальна частина

Модифікування бітумів полімерами здійснювали двома методами:

- введенням полімерів у сировину (гудрон) для одержання бітуму та окиснення цієї суміші (метод сумісного окиснення);
- введенням полімерів у бітум, отриманий окисненням гудрону (метод компаундування).

Як сировину для одержання бітумів використовували гудрон, виділений з західно-українських нафт, одержаний на ПАТ «НПК-Галичина», м. Дрогобич Львівської обл.) з такими показниками: темпера-

тура розм'якшення за «кільцем та кулею» – 42°C; дуктильність при 25°C – 13 см; penetрація при 25°C – 245×0,1 мм.

Як модифікуючі агенти використовували 3 типи нафтополімерних смол (НПС), 2 типи поліетилену, а також промислові модифікатори Elvaloy 4170 та Butonal NS 198. Їхні характеристики наведені нижче.

Темна НПС отримана термічною олігомеризацією важкої смоли піролізу. Зовнішній вигляд НПС – темно-коричнева речовина, температура розм'якшення 93°C, молекулярна маса – 840.

Світла НПС отримана термічною олігомеризацією вуглеводневих фракцій C₅ і C₉ піроконденсату піролізу вуглеводнів. Зовнішній вигляд НПС – світло-жовта речовина, температура розм'якшення – 82°C, молекулярна маса – 690.

НПС Піропласт-2 – промисловий продукт, отриманий термічною олігомеризацією фракції C₉ з температурою розм'якшення – 85°C, молекулярна маса – 750, зовнішній вигляд НПС – тверда, світло-жовта речовина.

Поліетилен низької густини (ПЕНГ) (молекулярна маса – 40000-50000; густина – 925 кг/м³; температура плавлення – 105°C);

Низькомолекулярний поліетилен – технологічні відходи установки виробництва поліетилену високого тиску (молекулярна маса – 2000-2500; густина – 888 кг/м³; температура плавлення – 85°C);

Сумісне окиснення гудрону та полімерних модифікаторів проводили на лабораторній установці, що складається з реакторного блоку, системи подачі повітря і вузла охолодження та вловлювання летких продуктів окиснення. Бітум-полімерні суміші одержували на лабораторній установці змішуванням окисненого бітуму і полімерних модифікаторів за температури 140-160°C. Окиснені бітуми і бітум-полімерні суміші аналізували за стандартизованими методиками, зокрема: глибина проникнення голки (пенетрація) (ГОСТ 11501); температура розм'якшення (ГОСТ 11506); дуктильність (ГОСТ 11505); зчеплення зі склом (ДСТУ Б В.2.7-81).

Груповий склад бітумів визначали за методикою Маркуссона [11], використовуючи різну розчинну здатність окремих компонентів смолисто-асфальтенових речовин бітуму. На початковій стадії аналізу використовують властивість асфальтенів, карбенів і карбоїдів не розчинятися у низькомолекулярних алканах, а випадати в осад. Промивши на фільтрі осад бензолом, який розчиняє асфальтени і не розчиняє карбени і карбоїди, визначають вміст асфальтенів і карбенів та карбоїдів. З концентрату розчину, який не містить згаданих компонентів, адсорбцією на силікагелі і подальшою десорбцією петролейним ефіром і спирто-бензолом визначають відповідно вміст олив і смол.

4. Результати та їх обговорення

Першим напрямом модифікування бітумів полімерами є сумісне окиснення. Для нього використовували нафтополімерні смоли, оскільки це продукти нафтового походження і за складом та властивостями вони найбільше наближаються до нафтового гудрону.

Сумісне окиснення гудрону та НПС проводили при температурі 250°C протягом 6 год. Об'ємна швидкість подачі повітря становила 2,5 хв⁻¹. Результати досліджень наведені в табл. 1.

Встановлено, що введення нафтополімерних смол в сировину для виробництва бітумів суттєво впливає на показники одержаних продуктів. При цьому зростає температура розм'якшення і дуктильність модифікованих бітумів, а їх penetрація зменшується порівняно з бітумом, одержаним на основі гудрону без введення НПС. Температура крихкості та інтервал пластичності бітумів внаслідок модифікації нафтополімерними смолами дещо підвищуються. Використання НПС як компонента сировини для окиснення дозволяє покращити адгезійні властивості нафтових бітумів, про що свідчить підвищення показника «зчеплення зі склом».

Таблиця 1

Вплив типу НПС у сировинній суміші на властивості модифікованих нафтових бітумів

Показник	Гудрон без НПС	Тип НПС		
		НПС «Піропласт-2»	Світла НПС	Темна НПС
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C	46	51	50	53
Дуктильність при 25 °C, см	14	22	24	20
Пенетрація при 25 °C, 0,1мм	163	92	102	87
Температура крихкості, °C	-14	-12	-12	-10
Інтервал пластичності, °C	60	63	62	63
Зчеплення зі склом, %	61,0	71,4	77,3	67,6
Вміст у бітумі, % мас.: оливних компонентів смол асфальтенів	53,0 24,6 22,4	48,5 27,9 23,6	48,6 28,1 23,3	48,3 26,7 26,7

Примітки. Вміст НПС в сировинній суміші – 5 % мас.; температура окиснення – 250°C; тривалість окиснення – 6 год.; об'ємна швидкість подачі повітря – 2,5 хв⁻¹.

Визначено груповий хімічний склад бітуму, одержаного на основі гудрону без додатків та бітумів, модифікованих НПС. Показано, що введення НПС до складу сировини для одержання бітумів дозволяє інтенсифікувати процес окиснення. Зокрема при використанні НПС для модифікації бітумів підвищується вміст в них смол і асфальтенів, порівняно з немодифікованим бітумом (табл. 1). Крім цього чітко простежується кореляція між вмістом в бітумах асфальтенів і penetрацією, а також між вмістом смол та дуктильністю бітумів. Порівнюючи результати, отримані при модифікації бітумів різними НПС бачимо, що вони схожі для усіх типів нафтополімерних смол.

Вивчено вплив кількості темної нафтополімерної смоли в сировині для окиснення на властивості бітумів (табл.2) і встановлено, що збільшення вмісту темної НПС в суміші з гудроном дозволяє підвищити температуру розм'якшення і дуктильність бітумів. Пенетрація бітумів при цьому зменшується. Така зміна параметрів узгоджується з результатами визначення групового хімічного складу бітумів, а саме: збільшення пенетрації пов'язано із збільшенням вмісту в бітумах асфальтенів, а підвищення дуктильності – з зростанням вмісту смол. При збільшенні вмісту модифікатора – темної НПС – у сировині спостерігається також підвищення температури крихкості, збільшення інтервалу пластичності та покращення адгезійних властивостей окиснених бітумів.

Таблиця 2

Вплив кількості темної НПС у сировинній суміші на властивості модифікованих нафтових бітумів

Показник	Кількість НПС у сировинній суміші, %мас.			
	0	2,5	5	7,5
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C	46	50	53	55
Дуктильність при 25 °C, см	14	17	20	21
Пенетрація при 25 °C, 0,1мм	163	125	87	59
Температура крихкості, °C	-14	-12	-10	-9
Інтервал пластичності, °C	60	62	63	64
Зчеплення зі склом, %	61,0	65,2	67,6	69,1
Вміст у бітумі, % мас.: оливних компонентів смол асфальтенів	53,0	49,7	48,3	43,8
	24,6	25,7	26,7	27,6
	22,4	24,6	26,7	28,6

Примітки. Температура окиснення – 250 °C; тривалість окиснення – 6 год.; об'ємна швидкість подачі повітря – 2,5 хв⁻¹.

З огляду на результати проведених досліджень, оптимальним вмістом темної НПС у сировині можна вважати 5 % мас. Така кількість НПС забезпечить покращення експлуатаційних характеристик модифікованих бітумів; використання більшої кількості ініціатора економічно недоцільне.

Результати, одержані в процесі вивчення сумісного окиснення гудрону та нафтополімерних смол, показали, що присутність НПС в сировині для одержання бітумів дозволяє інтенсифікувати процес окиснення. Зокрема при однакових умовах процесу окиснення в присутності 5 % мас. НПС можна одержати бітуми з температурою розм'якшення на 4-7 °C вищою, пенетрацією на 61-76×0,1 мм нижчою і дуктильністю на 6-10 см вищою, ніж при окисненні гудронів без НПС.

Іншим методом модифікування є введення полімерного модифікатора у вже готовий (окиснений) бітум. Для цього був проведений процес окиснення вихідного гудрону і одержано окиснений бітум з такими показниками: температура розм'якшення за «кільцем та кулею» – 67°C; дуктильність при 25°C – 4 см; пенетрація при 25°C – 20×0,1 мм. Саме цей бітум використовували як основу для одержання бітум-полімерних сумішей.

Досліджено основні закономірності модифікування окисненого бітуму нафтополімерними смолами. Різні типи НПС вводили в бітум в кількості 1-5 % мас. З отриманих результатів бачимо (табл. 3), що при збільшенні вмісту НПС в бітумі підвищується його температура розм'якшення, а пенетрація зменшується. Дуктильність бітумів при цьому практично не змінюється. Встановлено також, що показник «зчеплення зі склом» при введенні в залишковий бітум НПС помітно зростає.

Вивчено зміну основних властивостей окисненого бітуму при введенні до його складу різних типів поліетилену (ПЕ) в кількості 1-5 % мас. Встановлено (табл. 4), що температура розм'якшення бітуму при модифікуванні його поліетиленом зростає. Причому це зростання корелюється з температурою плавлення ПЕ, а саме – максимальною є температура розм'якшення бітум-полімерної суміші, яка містить ПЕНГ. При введенні до складу бітумів різних типів поліетилену його дуктильність знижується. Твердість бітуму, що характеризується пенетрацією, зростає із збільшенням вмісту в ньому поліетилену. При введенні в бітум поліетилену показник «зчеплення зі склом» зростає. Найкращі адгезійні властивості бітуму забезпечує використання для його модифікування низькомолекулярного поліетилену. В результаті вивчення процесу модифікування бітуму поліетиленом показано, що цей модифікатор слід використовувати при необхідності одержання твердих тугоплавких видів бітумів.

Таблиця 3

Характеристика бітумів, модифікованих нафтополімерними смолами

Показник	Вміст НПС в бітум-полімерній суміші, %мас.			
	0	1	3	5
Темна НПС				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C	67	68	70	71
Дуктильність при 25°C, см	4	4	4	3
Пенетрація при 25°C, 0,1 мм	20	18	15	12
Зчеплення зі склом, %	80	81	84	86
Світла НПС				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C	67	67	68	69
Дуктильність при 25°C, см	4	4	4	4
Пенетрація при 25°C, 0,1 мм	20	17	13	11
Зчеплення зі склом, %	80	82	85	87
НПС «Піропласт-2»				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C	67	67	68	69
Дуктильність при 25°C, см	4	4	4	4
Пенетрація при 25°C, 0,1 мм	20	18	16	13
Зчеплення зі склом, %	80	86	92	97

Серед промислових модифікаторів, які використовуються у бітумному виробництві було обрано два продукти: Elvaloy 4170 та Butonal NS 198. Як показали результати досліджень (табл. 5), при введенні в бітум згаданих модифікаторів спостерігається збільшення температури розм'якшення, дуктильності і зменшення пенетрації бітумів. Причому при використанні для модифікування бітуму Butonal дуктильність збільшується у понад 5 разів. Адгезійні властивості бітуму при використанні модифікаторів Elvaloy та Butonal покращуються.

Таблица 4

Характеристика бітумів, модифікованих поліетиленом

Показник	Вміст ПЕ в бітум-полімерній суміші, %мас.			
	0	1	3	5
Поліетилен низької густини				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	67	71	80	88
Дуктильність при 25°С, см	4	4	2	1
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	20	12	3	2
Зчеплення зі склом, %	80	85	90	94
Низькомолекулярний поліетилен				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	67	69	74	78
Дуктильність при 25°С, см	4	4	3	2
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	20	14	6	4
Зчеплення зі склом, %	80	86	93	96

Таблица 5

Характеристика бітумів, модифікованих промисловими модифікаторами

Показник	Вміст модифікатора в бітум-полімерній суміші, %мас.			
	0	1	1,5	2
Elvaloy 4170				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	67	69	71	73
Дуктильність при 25°С, см	4	6	8	9
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	20	16	13	10
Зчеплення зі склом, %	80	94	95	96
Butonal NS 198				
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	67	73	75	77
Дуктильність при 25°С, см	4	13	18	22
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	20	17	15	13
Зчеплення зі склом, %	80	88	93	95

5. Висновки

Встановлено, що використання полімерних модифікаторів покращує експлуатаційні властивості бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт.

Вивчено процес сумісного окиснення гудрону, виділеного з парафіністих нафт українських родовищ та нафтополімерних смоли. Встановлено, що наявність у сировині НПС інтенсифікує процес окиснення і дозволяє скоротити тривалість процесу одержання бітумів в 1,5-2 рази.

Показано доцільність використання різних типів полімерних модифікаторів у виробництві бітумів з парафіністих залишків.

Література

- Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Гун Р.Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
- Белоконь Н.Ю. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Белоконь Н.Ю., Компанец В.Г., Колпакова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – №1. – С.19-23.
- Гохман Л.М. Взаимосвязь качества битумов и структуры сырья для их производства / Гохман Л.М., Гурарий Е.М. Давыдова А.Р. // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №6. – С.35-41.
- Катренко Л.А. Вплив природи гудронів на якість бітумів / Катренко Л.А., Квітковський Л.М. // Вісник НУ «ЛП». – 2005. – С.263-266.
- Richter Ferdinand. Paraffin in bitumen / Richter Ferdinand // Bitumen. – 2001. – 63. – №3. – P.103-107.
- Баясгулун Хулан. Подготовка высококипящих остаточных фракций высокопарафинистых нефтей для производства битума / Баясгулун Хулан, Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Баточир // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – №7. – С. 17-20.
- Котов С.В. Апробация технологии получения битума повышенной долговечности в условиях Сызранского НПЗ / Котов С.В., Пушкарев Ю.Н., Баклашов В.С., Погуляйко В.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №6. – С.32-34.
- Малашонок Б.И. Опыт разработки и производства модифицированных битумов / Малашонок Б.И. // Будівництво України. – 2005. – №3. – С.43-44.
- Битумы и битумные технологии – сегодня и завтра / Кутын Ю.А., Теляшев Э.Г., Викторова Г.Н. [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2004. – №3. – С.11-14.
- Леоненко В.В. Некоторые аспекты модификации битумов полимерными материалами / Леоненко В.В. Сафонов Г.А. // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – №5. – С.43-45.
- Исагулянц В.И. Химия нефти / Исагулянц В.И., Егорова Г.М. – М.:Химия, 1965. – 517 с.